

УДК 535.37+541.65+543.4

Д. В. Кленецкий¹, Н. Н. Крук¹, В. Маес²¹Белорусский государственный технологический университет²Хассельтский университет**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ТЕТРАПИРРОЛЬНОГО
МАКРОЦИКЛА СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ
ТРИ-, ТЕТРА- И УНДЕКАЗАМЕЩЕННЫХ КОРРОЛОВ**

Выполнен сравнительный анализ структуры тетрапиррольного макроцикла свободных оснований корролов, различающихся типом периферического замещения. Установлено, что три- и тетразамещенные производные корролов обнаруживают неплоскостные искажения макроцикла волнообразного типа, а ундеказамещенное (по *мезо*-положениям и всем пиррольным кольцам) производное характеризуется седлообразно искаженным макроциклом. Величина неплоскостных искажений макроцикла корролов определена с использованием параметра $\Delta 23$, представляющего собой среднеквадратичное отклонение одного макроциклического атома от средней плоскости макроцикла 7C. В то время как три- и тетразамещенные производные корролов с арильными заместителями в *мезо*-положениях обнаруживают близкие значения параметра $\Delta 23$ в диапазоне от 0,200 до 0,215 Å, ундеказамещение макроцикла индуцирует существенное увеличение амплитуды отклонений атомов от средней плоскости макроцикла ($\Delta 23 = 0,503$ Å). Сильное стерическое взаимодействие между периферическими заместителями приводит к тому, что плоскости пиррольных колец *A*, *B* и *C* имеют существенный наклон относительно средней плоскости макроцикла 7C. Данные различия указывают на то, что тетрапиррольный макроцикл свободных оснований корролов в отсутствие стерических взаимодействий с периферическими заместителями имеет волнообразную конформацию, которая сохраняется при слабых стерических взаимодействиях. При введении в пиррольные кольца восьми объемных заместителей в результате усиления стерических взаимодействий происходит конформационный переход от волнообразного к седлообразному конформеру.

Ключевые слова: коррол, средняя плоскость макроцикла, неплоскостные искажения, конформеры.

D. V. Klenitsky¹, M. M. Kruk¹, W. Maes²¹Belarusian State Technological University²Hasselt University**COMPARATIVE ANALYSIS OF TETRAPYRROLIC MACROCYCLE
STRUCTURE OF TRI-, TETRA- AND UNDECASUBSTITUTED
FREE BASE CORROLES**

The comparative analysis of the structure of tetrapyrrolic macrocycle of free base corroles, which differ in the peripheral substitution type, has been carried out. It has been found that tri- and tetrasubstituted corrole derivatives reveal the wave-type nonplanar distortions, whereas undecasubstituted (in the *meso*-positions and all the pyrrole rings) derivative has saddle-type distorted macrocycle. The degree of nonplanar distortions of corroles macrocycle has been determined with the $\Delta 23$ parameter, which is the average least-square deviation from the mean macrocycle plane C7 per one macrocycle atom. While the tri- and tetrasubstituted corrole derivatives with aryl substituents in the *meso*-positions reveal similar $\Delta 23$ values ranging from 0.200 to 0.215 Å, the undecasubstitution induces substantial increase in the amplitude of atoms deviation from the mean plane ($\Delta 23 = 0.503$ Å). Strong steric interaction between peripheral substituents leads to the pyrrole rings *A*, *B* and *C* are substantially tilted relative to the mean macrocycle plane 7C. These differences indicate that tetrapyrrolic macrocycle of the free base corroles has wave-like conformation in the absence of steric interactions with peripheral substituents, which holds upon weak steric interactions. When the eight bulky substituents introduced the conformational transition from the wave- to saddle-type distorted conformer takes place as a result of the enhancement of steric interactions.

Key words: corrole, macrocycle mean plane, nonplanar distortions, conformers.

Введение. Известно, что несмотря на ароматический характер тетрапиррольного макроцикла, который подразумевает стабилизацию

его планарности, структура макроцикла не является жесткой, а это создает предпосылки для стабилизации непланарных конформеров.

Деформации планарной структуры приводят к изменению π -орбитального перекрытия в макроцикле, который тем не менее сохраняет ароматический характер. Анализ молекулярной структуры применительно к классам либо группам соединений с целью установления взаимосвязи «структура – свойство» требует введения определенных базисных понятий и представлений, на основании которых будут рассматриваться особенности конформации любого из соединений данного класса. Так, для тетра-пиррольных соединений порфиринового ряда развит подход, согласно которому структура любого конформера может быть охарактеризована как одна из пяти базовых структур: а) седлообразной; б) рифленой; в) куполообразной; г) волнообразной; д) пропеллерообразной либо как линейная комбинация нескольких из вышеперечисленных [1]. Так как порфин, являющийся родоначальником этого класса соединений, имеет планарную структуру макроцикла, то удобно рассматривать амплитуды отклонений отдельных атомов от средней плоскости макроцикла, проходящей через 24 скелетных макроциклических атома. Для характеристики неплоскостных искажений тетрапиррольного макроцикла в целом был введен параметр Δ_{24} , представляющий собой среднее отклонение, рассчитанное для 24 атомов макроцикла.

В макроцикле корролов отсутствует один из атомов углерода в *мезо*-положении, вследствие чего два пиррольных фрагмента соединены непосредственно C_a-C_a связью и формируется сокращенный макроцикл, в котором размеры ядра оказываются меньшими по сравнению с его размерами у порфиринов. Сокращение π -сопряженного макроциклического контура приводит к изменению характера альтернирования связей. В результате молекула свободного основания коррола содержит в ядре три протона, а не два, как молекулы свободных оснований порфиринов. Эти два фактора приводят к нарушению планарного строения макроцикла корролов, так как в плоскости ядра три протона разместиться не могут. В то же время уменьшение расстояния между парой соседних пиррольного и пиррольного колец создает условия для формирования внутримолекулярной водородной связи, которая способствует планаризации тетрапиррольного макроцикла.

Молекулярная конформация макроцикла коррола зависит также от типа периферических заместителей и архитектуры замещения макроцикла. Как нами отмечалось ранее [2–4], анализ роли последнего фактора затруднен тем, что молекулы корролов асимметричны. Так, точечная группа симметрии для свободных оснований корролов не выше C_s , в то время как свободные

основания порфиринов относятся к точечной группе симметрии D_{2h} . Снижение молекулярной симметрии для свободных оснований корролов допускает возможность их существования в виде двух NH таутомеров, отличающихся электронной структурой и конформацией макроцикла в результате различного расположения протонов в ядре макроцикла [2, 5–8].

До настоящего времени в литературе анализ молекулярной структуры корролов выполняется с использованием различных подходов, которые не согласуются друг с другом. Так, например, положения атомов определялись с помощью шести различных «средних» плоскостей, выбор любой из которых имеет недостатки (см. ссылки в [2]). Нами был предложен единый подход, основанный на выборе средней плоскости макроцикла, который учитывает, что а) не все атомы макроцикла являются эквивалентными; б) средняя плоскость макроцикла должна быть одной и той же для двух NH таутомеров, т. е. должна оставаться инвариантной при NH таутомеризации, чтобы анализ геометрических параметров молекулы выполнялся в одном и том же базисе. Таким требованиям удовлетворяет плоскость, определяемая как плоскость с минимальными среднеквадратичными отклонениями макроциклических атомов C1, C4, C5, C6, C9, C16, и C19 согласно номенклатуре IUPAC (далее по тексту – 7C плоскость) [2, 3].

Для характеристики неплоскостных искажений сокращенного макроцикла корролов, содержащего 23 атома, нами ранее была введена величина Δ_{23} :

$$\Delta_{23} = \sqrt{\frac{1}{23} \sum_{i=1}^{23} \Delta z_i^2},$$

где Δz_i – отклонение i -го атома макроцикла от средней плоскости макроцикла 7C [3].

Данный подход был успешно использован нами для идентификации особенностей молекулярной структуры двух NH таутомеров (T1 и T2) коррола, роли вращательной степени свободы арильных заместителей в *мезо*-положениях макроцикла в формировании неплоских конформеров, сопоставлении молекулярных конформаций, полученных в результате квантово-химических расчетов и рентгеноструктурного анализа, а также в выявлении особенностей по сравнению с неплоскостными искажениями, выявленными у свободных оснований порфиринов [2–4].

Цель настоящей работы заключается в установлении молекулярной конформации ундеказамещенного 5,10,15-трис-пента-фторофенил-2,3,7,8,12,13,17,18-окта-бромо-коррола (далее

в тексте – A_3C_8 -коррол) и выявлении ее особенностей по сравнению с тризамещенным 5,10-димезитил-15-2,6-дихлоропиримидинил-корролом (далее в тексте – AB_2 -коррол) и тетразамещенным 5,10,15-трис-фенил-18-нитрокорролом (далее в тексте – A_3C_1 -коррол). Анализ выполнялся для длинноволновых NH таутомеров T1 вышеуказанных соединений, для которых геометрия была рассчитана квантово-химическими методами (AB_2 -коррол [2], A_3C_8 -коррол [8]) и / или получена методами рентгеноструктурного анализа (A_3C_8 -коррол [8], A_3C_1 -коррол [9]).

Основная часть. Для всех изученных соединений были рассчитаны положения средней плоскости макроцикла 7C и затем вычислены отклонения каждого из атомов тетрапиррольного макроцикла от данной плоскости. Диаграммы отклонений атомов от плоскости 7C приведены на рисунке. В соответствии с ранее полученными результатами [4], в три- и тетразамещенных производных пиррольные (пирролениновые) кольца *A*, *C* и *D* наклонены в одну сторону, а кольцо *B* – в другую. При этом атомы азота пиррольных колец *A* и *D* находятся с одной стороны тетрапиррольного макроцикла, а атомы азота пиррольных колец *B* и *C* – с другой. Такая картина характерна для асимметричного волнообразно искаженного конформера. При этом направление волнообразного искажения проходит через пиррольные кольца *B* и *D*. Диаграмма отклонений для ундеказамещенного A_3C_8 -корролла существенно отличается от двух предыдущих. Так, пары пиррольных (пирролениновых) колец (*A*, *C*) и (*B*, *D*) имеют противоположный знак двугранного угла φ , т. е. попарно наклонены в разные стороны относительно средней плоскости макроцикла. При этом атомы азота пиррольных колец в этих парах расположены по разные стороны от средней плоскости макроцикла на различных расстояниях от нее. Такая картина отклонений должна быть приписана конформеру с асимметричным седлообразным типом искажения макроцикла. Асимметрия проявляется в различных углах наклона пиррольных колец и в том, что атомы азота не лежат в средней плоскости макроцикла. Таким образом, введение объемных атомов Вг в 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 и 18-е положения пиррольных колец при наличии трех пентафторофенильных групп приводит к сильному стерическому взаимодействию между атомами Вг и *орто*-F (так называемый «*орто*-эффект» [10]), которое и приводит к формированию непланарных конформеров. Следует сказать, что стерические факторы уже отмечаются при взаимодействии *орто*-H фенильных колец и NO_2 группы, присоединенной в 18-м положении пиррольного кольца *D* в A_3C_1 -корроле. Это

проявляется в двукратном уменьшении величины двугранного угла φ для этого пиррольного кольца по сравнению с AB_2 -корролом (таблица).

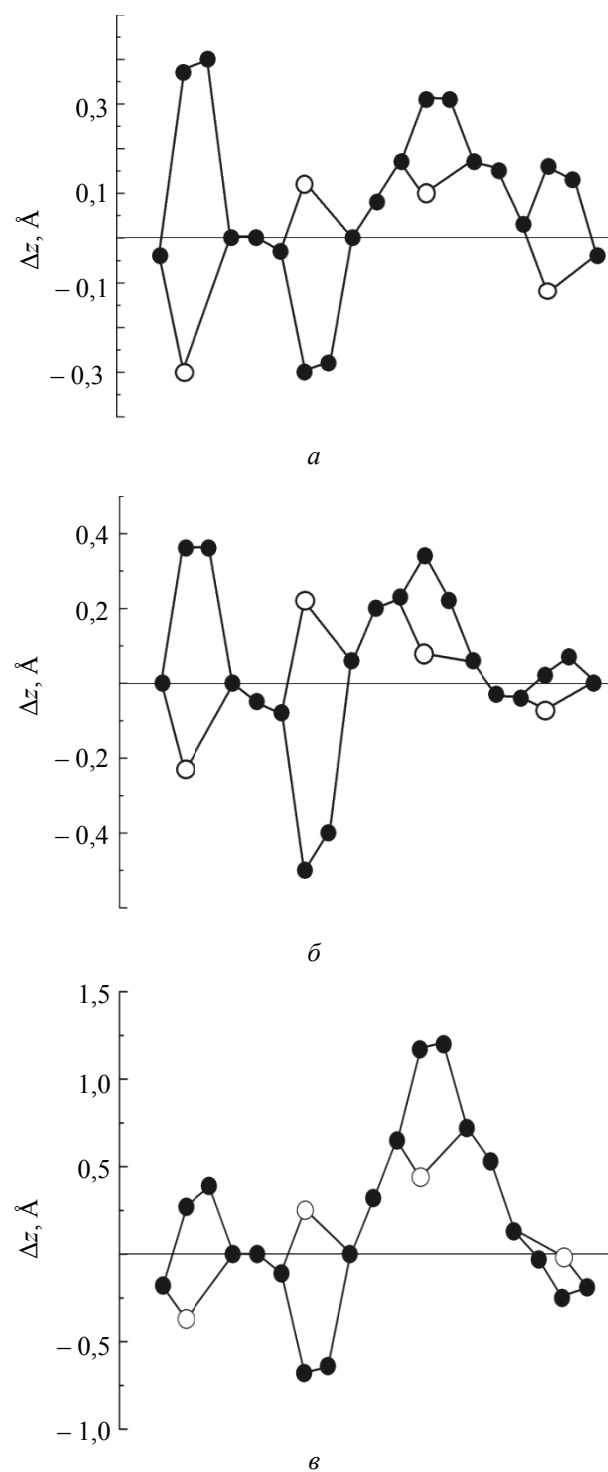


Диаграмма отклонений атомов от средней плоскости макроцикла 7C:
 а – AB_2 -коррол; б – A_3C_1 -коррол; в – A_3C_8 -коррол.
 Пиррольные (пирролениновые) кольца *A*, *B*, *C*, *D* изображены слева направо.
 Светлые круги обозначают атомы азота

Рассчитанные величины двугранных углов между плоскостью 7C и плоскостью пиррольного кольца – φ , между плоскостью пиррольного кольца и N-H связью – δ , между плоскостью 7C и плоскостью мезо-заместителя – θ

Двугранный угол	Молекула		
	AB ₂	A ₃ C ₁	A ₃ C ₈
φ_A	19,0	15,7	19,2
φ_B	-11,4	-10,1	-26,4
φ_C	5,6	5,9	21,5
φ_D	6,7	3,2	-10,0
δ_A	4,7	8,6	5,0
δ_B	25,7	21,9	23,9
δ_C	3,1	2,7	2,3
δ_D	–	–	–
θ_5	76,2	34,9	57,8
θ_{10}	81,3	50,3	52,2
θ_{15}	88,8	61,1	75,0

Конформационный переход от волнообразного к седлообразному конформеру при насыщении периферии макроцикла стерически объемными заместителями указывает на то, что при росте амплитуды отклонений атомов в волнообразном конформере происходит резкое уменьшение конформационной подвижности. Иными словами, формирование волнообразного конформера с большей степенью непланарности для минимизации стерических препятствий для заместителей сопряжено с большими энергетическими затратами, чем преодоление энергетического барьера между волнообразным и седлообразными конформерами. Высота данного барьера не должна превышать высоту энергетического барьера для энантиомеризации, оцененной как 15 ккал/моль [8]. Поскольку конформации двух NH таутомеров коррола близки [4], то сопряженный с таутомеризацией конформационный переход от волнообразного к седлообразному конформеру следует исключить.

Анализ рассчитанных величин $\Delta 23$ показывает, что волнообразные конформеры, обнаруженные для AB₂ и A₃C₁-корролов, имеют близкие значения параметра $\Delta 23$, равные соответственно 0,200 и 0,215 Å. Для седлообразного конформера A₃C₈-коррола величина параметра $\Delta 23$ увеличивается более чем в два раза и составляет 0,503 Å. Полученное значение близко к значению параметра $\Delta 24 = 0,54$ Å, рассчитанного для макроцикла одного из самых непланарных порфиринов – стерически напряженного додеказамещенного 5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12, 13, 17,18-октаэтилпорфирина [11]. Таким образом, можно сделать вывод, что макроциклы корролов, у которых единственной причиной формирования неплоского конформера являются стерические взаимодействия трех протонов в ядре

тетрапиррольного макроцикла, характеризуются умеренной величиной параметра $\Delta 23$ и имеют волнообразный тип неплоскостных искажений. Дополнительные стерические взаимодействия на периферии макроцикла у полностью замещенных ундеказамещенных производных корролов приводят к изменению типа неплоскостных искажений на седлообразный, характеризующийся существенно большей величиной $\Delta 23$.

При переходе от волнообразного к седлообразному конформеру величины двугранных углов δ , характеризующие пирамидализацию атомов азота пиррольных колец, остаются практически без изменений. Можно предложить, что эти значения характерны для любой конформации макроцикла коррола. Что касается величины двугранных углов θ (таблица), то следует отметить, что формирование более искаженного седлообразного конформера A₃C₈-коррола сопровождается уменьшением величины углов для всех трех арильных заместителей по сравнению со значениями, измеренными для менее искаженного волнообразного AB₂-коррола. Есть смысл сравнивать именно эти две производные, поскольку они имеют арильные группы, замещенные в *орто*-положениях. В случае A₃C₁-коррола меньшие значения углов θ обусловлены большей вращательной степенью свободы незамененных фенильных групп.

Волнообразные конформеры AB₂ и A₃C₁-корролов характеризуются тем, что угол отклонения пиррольного кольца A от средней плоскости макроцикла существенно больше, чем у трех остальных пиррольных (пирролениновых) колец. Переход к седлообразному конформеру приводит к тому, что уже три пиррольных кольца имеют значения двугранных углов $\varphi \sim 20^\circ$ и более, а пирролениновое кольцо D наклонено на почти вдвое больший угол. Асимметрия неплоскостных искажений седлообразного конформера проявляется в существенном увеличении максимальных отклонений атомов углерода пиррола D от средней плоскости макроцикла, причем отклонения для макроциклических атомов C12 и C13 практически одинаковы с таковыми для стерически напряженного додеказамещенного 5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина.

Заключение. Выполнен сравнительный анализ структуры тетрапиррольного макроцикла свободных оснований корролов, различающихся типом периферического замещения. Установлено, что три- (по мезо-положениям) и тетразамещенные (по мезо- и 18-му положению) производные корролов обнаруживают неплоскостные искажения макроцикла волнообразного типа, а ундеказамещенное (по мезо-положениям и всем пиррольным кольцам)

производное характеризуется седлообразно искаженным макроциклом. Предложено, что наличие стерических напряжений на периферии макроцикла в дополнение к отталкиванию протонов в ядре макроцикла приводит к конформационному переходу от волнообразного к седлообразному макроциклу. Показано, что

три- и тетразамещенные производные корролов с арильными заместителями в мезо-положениях обнаруживают значения среднеквадратичного отклонения макроциклических атомов $\Delta 23$ в диапазоне от 0,200 до 0,215 Å, а ундеказамещение макроцикла индуцирует существенное увеличение величины параметра $\Delta 23$ до 0,503 Å.

Литература

1. Nonplanar porphyrins and their significance in proteins / J. A. Shelnutt [et al.] // *Chemical Society Reviews*. 1998. Vol. 27, no. 1. P. 31–41.
2. Molecular structures and absorption spectra assignment of corrole NH tautomers / W. Beenken [et al.] // *Journal of Physical Chemistry, A*. 2014. Vol. 118, no. 3. P. 862–871.
3. Кленницкий Д. В., Крук Н. Н. Анализ неплоскостных искажений макроцикла свободного основания коррола // *Труды БГТУ*. 2014. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 44–46.
4. Кленницкий Д. В., Крук Н. Н. Взаимосвязь типа периферического замещения макроцикла корролов и характера его неплоскостных искажений // *Труды БГТУ*. 2015. № 4: Химия, технол. орган. веществ и биотехнол. С. 24–28.
5. Corrole NH tautomers: spectral features and individual protonation / Yu. B. Ivanova [et al.] // *Journal of Physical Chemistry, A*. 2012. Vol. 116, no. 44. P. 10 683–10 694.
6. Unraveling the fluorescence features of individual corrole NH tautomers / M. M. Kruk [et al.] // *Journal of Physical Chemistry, A*. 2012. Vol. 116, no. 44. P. 10 695–10 703.
7. Solvent-dependent deprotonation of meso-pyrimidinylcorroles: absorption and fluorescence studies / M. M. Kruk [et al.] // *Journal of Physical Chemistry, A*. 2012. Vol. 116, no. 44. P. 10 704–10 711.
8. Molecular structures of free-base corroles: nonplanarity, chirality and enantiomerization / J. Capar [et al.] // *Journal of Physical Chemistry, A*. 2015. Vol. 119, no. 8. P. 3452–3457.
9. β -Nitro-5,10,15-tritolylicorroles / R. Paolesse [et al.] // *Inorganic Chemistry*. 2012. Vol. 51. P. 6928–6942.
10. Lee W. A., Gratzel M., Kalyansundaram K. Anomalous ortho effects in sterically hindered porphyrins: tetrakis(2,6-dimethylphenyl)porphyrin and its sulfonato derivative // *Chem. Phys. Letters*. 1984. Vol. 107, no. 3. P. 308–313.
11. Correlation of photophysical parameters with macrocycle distortion in porphyrins with graded degree of saddle distortion / B. Röder [et al.] // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010. Vol. 9. P. 1152–1158.

References

1. Shelnutt J. A., Song X., Ma J., Jia S., Jentzen W., Medforth C. J. Nonplanar porphyrins and their significance in proteins. *Chemical Society Reviews*, 1998, vol. 27, no. 1, pp. 31–41.
2. Beenken W., Presselt M., Ngo T. H., Dehaen W., Maes W., Kruk M. M. Molecular structures and absorption spectra assignment of corrole NH tautomers. *Journal of Physical Chemistry, A*, 2014, vol. 118, no. 3, pp. 862–871.
3. Klenitsky D. V., Kruk M. M. Analysis of the nonplanar distortions of the free base corrole macrocycle. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 6: Physics and Mathematics and Computer Science, pp. 44–46 (In Russian).
4. Klenitsky D. V., Kruk M. M. Relationship between the corrole macrocycle peripheral substitution type and character of its nonplanar distortion. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 24–28 (In Russian).
5. Ivanova Yu. B., Savva V. A., Mamardashvili N. Zh., Starukhin A. S., Ngo T. H., Dehaen W., Maes W., Kruk M. M. Corrole NH tautomers: spectral features and individual protonation. *Journal of Physical Chemistry, A*, 2012, vol. 116, no. 44, pp. 10 683–10 694.
6. Kruk M. M., Ngo T. H., Verstappen P., Starukhin A. S., Hofkens J., Dehaen W., Maes W. Unraveling the fluorescence features of individual corrole NH tautomers. *Journal of Physical Chemistry, A*, 2012, vol. 116, no. 44, pp. 10 695–10 703.
7. Kruk M. M., Ngo T. H., Savva V. A., Starukhin A. S., Dehaen W., Maes W. Solvent-dependent deprotonation of meso-pyrimidinylcorroles: absorption and fluorescence studies. *Journal of Physical Chemistry, A*, 2012, vol. 116, no. 44, pp. 10 704–10 711.
8. Capar J., Conradie J., Beavers C., Ghosh A. Molecular structures of free-base corroles: nonplanarity, chirality and enantiomerization. *Journal of Physical Chemistry, A*, 2015, vol. 119, no. 8, pp. 3452–3457.

9. Paolesse R., Stefanelli M., Pomarico G., Tortora L., Nardis S., Fronczek F. R., McCandless G. T., Smith K. M., Manowong M., Fang Y., Chen P., Kadish K. M., Rosa A., Ricciardi G. β -Nitro-5,10,15-tritolylicorroles. *Inorganic Chemistry*. 2012, vol. 51, pp. 6928–6942.

10. Lee W. A., Gratzel M., Kalyansundaram K. Anomalous ortho effects in sterically hindered porphyrins: tetrakis(2,6-dimethylphenyl)porphyrin and its sulfonato derivative. *Chem. Phys. Letters*. 1984, vol. 107, no. 3, pp. 308–313.

11. Röder B.; Büchner M.; Rückmann I.; Senge M. O. Correlation of photophysical parameters with macrocycle distortion in porphyrins with graded degree of saddle distortion. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010, vol. 9, pp. 1152–1158.

Информация об авторах

Кленицкий Дмитрий Викентьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Сverdлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klen@belstu.by

Крук Николай Николаевич – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Сverdлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

Маес Вouter – кандидат химических наук, профессор. Хассельтский университет (г. Хассельт, Б-3590, Бельгия). E-mail: wouter.maes@uhasselt.be

Information about the authors

Klenitsky Dmitry Vikentievich – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klen@belstu.by

Kruk Mikalai Mikalaevich – DSc (Physics and Mathematics), Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Maes Wouter – PhD (Chemistry), Professor. Hasselt University (B-3590, Hasselt, Belgium). E-mail: wouter.maes@uhasselt.be

Поступила 15.11.2016